

POWERED BY **Dialog****Dialog eLink:** [Order File History](#)

**Polyester film coating for metal plate - has main component of poly-trimethylene terephthalate with specified degree of crystallinity and non-orientation degree towards metal plate**

**Patent Assignee:** TOYOBO KK

**Inventors:** HAMANO A; OKUDAIRA T

#### Patent Family (2 patents, 1 country)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 11157007	A	19990615	JP 1997324284	A	19971126	199934	B
JP 3849826	B2	20061122	JP 1997324284	A	19971126	200679	E

**Priority Application Number (Number Kind Date):** JP 1997324284 A 19971126

#### Patent Details

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
JP 11157007	A	JA	5	0	
JP 3849826	B2	JA	8		Previously issued patent JP 11157007

**Alerting Abstract:** JP A

**NOVELTY** - Polyester film is coated on one side of metal plate. Poly-trimethylene terephthalate is the main constituent of the polyester film and has low degree of crystallinity with melting point of 190-230 (deg)C, and non-orientation to a metal plate is 90%, as identified by visible difference scanning type calorimeter.

**USE** - For coating polyester film on metal plate in metal forming process.

**ADVANTAGE** - Offers crack resistant film after baking process.

#### International Patent Classification

IPC	Level	Value	Position	Status	Version
B32B-0015/08	A	I		R	20060101
B32B-0015/09	A	I	F	B	20060101
B32B-0015/09	A	I	F	R	20060101
B32B-0015/08	C	I	F	B	20060101
B32B-0015/08	C	I	F	R	20060101

**Original Publication Data by Authority****Japan**

Publication Number: JP 11157007 A (Update 199934 B)

Publication Date: 19990615

**\*\*FILM-COATED METALLIC SHEET FOR MOLDING\*\***

Assignee: TOYOBO CO LTD (TOYM)

Inventor: HAMANO AKITO OKUDAIRA TADASHI

Language: JA (5 pages, 0 drawings)

Application: JP 1997324284 A 19971126 (Local application)

Original IPC: B32B-15/08(A)

Current IPC: B32B-15/08(R,I,M,EP,20060101,20051110,A) B32B-15/08

(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,F) B32B-15/09(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,F)|JP 3849826 B2  
(Update 200679 E)

Publication Date: 20061122

Language: JA (8 pages)

Application: JP 1997324284 A 19971126 (Local application)

Related Publication: JP 11157007 A (Previously issued patent)

Original IPC: B32B-15/08(B,I,H,98,20060101,20061101,C,F) B32B-15/09

(B,I,H,JP,20060101,20061101,A,F)

Current IPC: B32B-15/08(R,I,M,EP,20060101,20051110,A) B32B-15/08

(B,I,H,JP,20060101,20061101,C,F) B32B-15/09(B,I,H,JP,20060101,20061101,A,F)

Derwent World Patents Index

© 2008 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 9459027

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平11－157007

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
B 3 2 B 15/08	1 0 4	B 3 2 B 15/08	1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平9－324284
(22) 出願日	平成9年(1997)11月26日

(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(72) 発明者	濱野 明人 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
(72) 発明者	奥平 正 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 成形加工用フィルム被覆金属板

(57) 【要約】

【課題】 焼き付け塗装後も良好な耐衝撃性を有する成形体が得られるフィルム被覆金属板を提供する。

【解決手段】 金属板の少なくとも片面に、ポリトリメチレンテレフタレートを主体とする、融点が190～230℃、示差走査型熱量計で求めた結晶化度が90％以下で無配向であるポリエステルフィルムが被覆されていることを特徴とする成形加工用フィルム被覆金属板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属板の少なくとも片面に、ポリトリメチレンテフタレートを主体とする、融点が 190～230℃、示差走査型熱量計で求めた結晶化度が 90%以下で無配向であるポリエステルフィルムが被覆されていることを特徴とする成形加工用フィルム被覆金属板。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のポリエステルフィルムが、2 軸延伸されたフィルムを積層した後、熔融して無配向にした後、急冷固化された、示差走査型熱量計で求めた結晶化度が 90%以下で無配向のポリエステルフィルムであることを特徴とする成形加工用フィルム積層金属板。

【請求項 3】 製缶成形加工後に少なくとも 1 層の熱硬化性樹脂層が積層されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の成形加工用フィルム被覆金属板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フィルムが加工前の金属板に被覆された成形加工用金属板に関する。詳しくは、製缶後の缶を落下させてもフィルムに亀裂が入りにくいフィルム被覆金属板に関する。特に製缶後の缶に硬化性樹脂層を焼き付け塗装した後に缶を落下させてもフィルムに亀裂が入りにくいフィルム被覆金属板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】金属を成形加工する方法として、例えば製缶方法として絞り法、絞り再絞り法、絞り引っ張り曲げ伸ばし法、絞りしごき法等がある。これらの金属成形体には防食の目的で少なくとも表面に樹脂塗料を被覆するのが一般である。金属缶の場合、この被覆は製缶後にスプレー塗装法などで一缶毎に塗装するために能率が悪く、また塗料を高温で焼き付けるために多大なエネルギーが必要であり、また有機溶剤の飛散による環境悪化の問題がある。

【0003】このため近年このような欠点を解消するため、缶を成形する以前に金属板に予め塗料をコーティングしておく技術（プレコート技術）やフィルムをラミネートしておく技術（プレラミネート技術）が開発されつつある。しかし、これらの技術においては、コートやラミネートされた有機樹脂層は、製缶工程において過酷な変形や熱履歴を受けるので製缶後に欠陥が生じやすく、十分な耐食性を発揮させるのが困難であるため、現在も当業者間で検討されている。

【0004】プレラミネート技術に適用するフィルムとしては衛生性や保善性が優れていることからポリエステル系のフィルムが検討されている。ここで使用されるポリエステル系フィルムは、予め延伸配向されていると製缶時の変形に追従できないため、フィルムに亀裂が入り、耐食性が悪化するとともに缶の外観も悪いものとなる。その点非晶質無配向のポリエステル系フィルムを被

覆した場合は製缶時の変形に追従しやすく、製缶後もフィルムに亀裂ができず良好な耐食性が得られるが、耐衝撃性が悪く缶を落下させた後には亀裂が入りやすく防食性を維持できない。

【0005】特に印刷しさらに熱硬化性塗料を焼き付けた後や高温殺菌処理した後の缶はフィルムが脆化して落下させるとフィルムに亀裂が発生しやすくなり問題である。このためにポリエステル系フィルムの面配向度や結晶化度を低めにコントロールする方法が検討されている。低面配向フィルムは落下衝撃後でもフィルムの亀裂は発生しにくくなり、かつ、変形の少ない成形加工ならできる。しかし大きな変形を伴う成形加工を行うとフィルムに亀裂が発生してしまう。このほかにフィルムを多層化し衝撃を吸収する方法やポリエステル樹脂を改質する方法なども提案されているが上記問題を解決するには至っていないのが現状である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、良好な成形性を有し、かつ良好な耐衝撃性を有する被覆膜を持った金属成形体が得られるフィルム被覆金属板を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、低結晶化度でかつ無配向のポリトリメチレンテフタレート系フィルムを金属板に被覆することによって、耐衝撃性の優れた樹脂被覆金属成形体が得られるフィルム被覆金属板を見出した。すなわち、本発明は、金属板の少なくとも片面に、ポリトリメチレンテフタレートを主体とする融点が 190～230℃、示差走査型熱量計で求めた結晶化度が 90%以下で低結晶化度でかつ無配向であるポリエステルフィルムが被覆されていることを特徴とする成形加工用フィルム被覆金属板である。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用される金属板としては鉄、鋼、プリキ、ティンフリースチール、黄銅、銅、アルミニウム、アルミニウム合金またはそれらの表面処理物が挙げられる。表面処理としては電気化学的処理、無機化学的処理、有機化学的処理などがあり、クロメート処理、リン酸クロメート処理、ジクロロメート処理、アルマイト処理、D O S 処理などが含まれる。

【0009】本発明の金属板の少なくとも片面とは、例えば製缶後の缶内面側または缶外面側または内外両面いずれであってもかまわないことである。特に耐食性が強く要求される面側にフィルムを被覆すると有効である。

【0010】本発明のポリトリメチレンテフタレートを主体とするポリエステルとは、トリメチレンテフタレート単位を主体とするポリエステルで、ポリエステルフィルム中のポリエステル全体に対してトリメチレンテフタレート単位を 75 モル % 以上含有する。共重合す

る段階は、重合初期、重合途中、重合後の押出し機中などのどの段階でもよいが少なくともナフタレート基が共重合されてより主な融点はポリエチレンテレフタレートよりは低い 190～250℃の範囲である必要がある。

【0011】ナフタレンジカルボン酸基の共重合量は 3 モル%より少ないと製缶後の耐落下衝撃性が不足する。一方ナフタレンジカルボン酸基が多い場合、経済的でない、融点が下がり耐熱性が悪い、2 軸延伸フィルムの製膜性が悪い、などの弊害が生まれる。また、ガラス転移温度が上がるため、製缶加工温度が低い場合には製缶加工追従性が劣る可能性がある。本発明のポリエステルはエチレンテレフタレート単位が 75 モル%以上であるエチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルである必要がある。エチレンテレフタレート単位が 75 モル%より少ない場合は、融点が下がり焼き付け塗装に対する耐熱性が不足する。また、2 軸延伸フィルムを得る場合、製膜性も悪くなる。

【0012】本発明のポリエステルの融点は、ポリトリメチレンテレフタレートの融点 230℃以下である。フィルムを融着したり、熔融する場合に融点が低い方が作業性や省エネルギーの点で好ましいので、他の共重成分を共重合してもよい。しかし、焼き付け塗装などに対する耐熱性の点や 2 軸延伸フィルムを製造する際の製膜性の点では融点は 190℃以上である必要がある。

【0013】本発明のポリエステルは、テレフタル酸成分とトリメチレングリコール成分（1、3-プロパンジオールともいう）をエステル交換法や直重法で縮重合して得られる。その他のジカルボン酸成分、ジオール成分、オキシカルボン酸成分、トリカルボン酸成分を特許請求の範囲内で共重合してもかまわない。その他のジカルボン酸成分としては、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、ダイマー酸、インダンジカルボン酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、スルホイソフタル酸金属塩など、その他のジオール成分としては、エチレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノール A のエチレンオキシサイド付加物、ビスフェノール S のエチレンオキシサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど、その他のオキシカルボン酸成分としては、オキシ安息香酸など、その他のトリカルボン酸成分としてはトリメリト酸、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。該ポリエステルフィルムは、2 種類以上のポリエステルをブレンドしたものでかまわない。

【0014】該ポリエステルの分子量に関しては、還元粘度で 0.70～1.4、特に 0.8～1.0 が好適である。すなわち、還元粘度が 0.7 以下の場合、製缶した缶の耐落下衝撃性が不足する。また、還元粘度が 1.4 以上の場合、原料の重合、フィルムの製膜、ラミネー

ト板の製造のコストが上がり経済的でない。なお、還元粘度は、フェノール/テトラクロロエタンの重量比 6/4 の混合溶媒を用い、溶液濃度が 0.4 g/dl、温度 30℃で測定した値である。

【0015】本発明の金属板に被覆されたポリエステルフィルムは低結晶化度かつ無配向であることが必要である。該ポリエステルフィルムが低結晶化度であるとは以下の方で求めた結晶化度が 90%以下である必要がある。すなわち、フィルムを示差走査型熱量計 (DSC) で測定し次式で計算した結晶化度である。(結晶化度) % = {1 - (冷結晶化の発熱量) / (融解の吸熱量)} × 100 該ポリエステルが無配向であるとは、屈折率から求めた面配向係数 (Nx + Ny) / 2 - Nz が 0.01 以下であることである。

【0016】本発明の非晶質無配向のポリエステルフィルムの金属板への被覆方法としては、(1) 2 軸延伸したフィルムを金属板に融着または接着した後、溶融し急冷固化する方法 (2) 未延伸フィルムを融着または接着する方法 (3) 押出しラミネート方式で直接金属板に融着する方法が挙げられる。

【0017】特に (1) の方法は、(2) (3) に比べて厚み斑の少ない薄いフィルムを金属板に被覆できるのが好適であり、厚み斑の少ないフィルム被覆金属板は、特に絞りしごき加工に好適である。該 2 軸延伸フィルムは、公知の方法で製膜し延伸され製造される。例えば、(1) T ダイより溶融押出し出した未延伸のシートをロール式延伸機で縦方向に延伸した後、テンター式延伸機で横方向に延伸する方法 (逐次 2 軸延伸法)、(2) 未延伸シートをテンター式同時 2 軸延伸機で縦横同時に延伸する方法 (同時 2 軸延伸法)、や (3) チューブ状に溶融押出し出したシートを気体の圧力で膨張させ延伸する方法 (インフレーション法) などによって製造される。

【0018】2 軸延伸フィルムを金属板へ融着する方法としては、該フィルム軟化点以上に暖められた金属板にフィルムを圧着する方法などが挙げられる。金属板に積層された該フィルムは 2 軸配向性を残しているの、さらに該フィルムを完全に溶融させて配向を無くした後、急冷固化すると非晶質無配向のポリエステル被覆層が得られる。該フィルムを完全に溶融するための加熱方法としては、熱風加熱、ロール加熱、通電加熱、誘電加熱、高周波加熱などが、急冷固化する方法としては水中浸せき、冷風吹き付けなどの方法が挙げられる。

【0019】本発明の樹脂フィルムは、製造工程において共押し出し法やコーティング法によって複層化されていてもよいが、主ポリエステル層は本特許の範囲内のポリエステルであり、本特許のフィルムの厚さは、8～50 μm、特に 10～20 μm が好ましい。本発明のフィルムは、用途によっては接着性や濡れ性を良くするためにコロナ処理やコーティング処理や火炎処理が行われてもよい。

【0020】本発明のポリエステルフィルムは、公知の添加剤を必要に応じて含有させることができる。例えば、白色顔料、滑剤、ブロッキング防止剤、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、耐光剤、耐衝撃性改良剤、などを含有させてもよい。

【0021】本発明のフィルム被覆金属板は、例えば絞り法（DR法）により作られる浅絞り缶（DR缶）、絞り再絞り（DRD法）により作られる深絞り缶（DRD缶）、絞り引張り曲げ伸ばし法（DTR法）により作られる薄肉化絞り缶（DTR缶）、絞りしごき法（DI法）により作られる絞りしごき缶（DI缶）などに使用される。特に、加工時に大きな変形を受けるために配向したフィルムを積層した場合にはフィルムがその変形に追従できない絞りしごき缶（DI缶）に使用される。

【0022】一般に成形加工後の缶は外面に印刷がされ、さらに表面の耐擦傷性を上げるために熱硬化性のトップクリア塗料が焼き付け塗装される。さらに内容物によってはレトルト処理が行われる。こうした製缶後の熱履歴によってポリエステルフィルムは脆化するため衝撃が加わった場合フィルムに亀裂が入りやすくなる、特に低結晶化度かつ無配向のポリエステルフィルムは製缶加工性は良いが、熱履歴による脆化が著しく缶に落下衝撃が加わった場合にフィルムに亀裂が入りやすくなるのが一般である。しかし、本特許のポリエステルフィルムは低結晶化度かつ無配向にもかかわらず、焼き付け塗装後やレトルト処理後でも耐衝撃性が良好で落下衝撃を加えてもフィルムに亀裂が入りにくく、缶の耐食性が良好である。

#### 【0023】

【実施例】以下、本発明の内容および効果を実施例によって説明するが、本発明は、その要旨を逸脱しない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例における物性の評価方法は以下の通りである。

#### 【0024】（評価方法）

##### （1）融点

製缶前のフィルム被覆ティンフリー鋼板から剥がしたポリエステルフィルムを理学電機社製外熱型示差走査型熱量計（DSC）で測定し、融解の吸熱ピーク温度を融点とした。サンプルは10mg、昇温速度は20℃/分である。

##### 【0025】（2）製缶前のフィルムの結晶化度

製缶前のフィルム被覆ティンフリー鋼板から剥がしたポリエステルフィルムを理学電機社製外熱型示差走査型熱量計（DSC）で測定し、50℃から180℃に現れる発熱ピークから冷結晶化の発熱量を求め、150℃から280℃に現れる吸熱ピークから吸熱量を測定し、融解の吸熱量に対する冷結晶化の発熱量から次式で計算した。

（結晶化度）％＝{1－（冷結晶化の発熱量）／（融解

の吸熱量）}×100

#### 【0026】（3）面配向係数

アタゴ社製偏光板付きの屈折率計で流れ方向、幅方向、厚み方向の屈折率 $N_x$ 、 $N_y$ 、 $N_z$ を測定し、下式で面配向係数を求めた。封入液はジヨードメタン、光源はナトリウムランプを使用した。

（面配向係数）＝ $(N_x + N_y) / 2 - N_z$

#### 【0027】（4）還元粘度

還元粘度は、ウベローデ型粘度管で、フェノール／テトラクロロエタンの重量比6／4の混合溶媒に、チップまたはフィルムを溶液濃度0.4g/dlで溶解し、温度30℃で測定した値である。

#### 【0028】（5）缶の作製

フィルム被覆ティンフリー鋼板を絞り比2.3で絞り加工して絞り缶を作製した。

#### 【0029】（6）缶のERV

作製した絞り缶に50mlの1重量％食塩水を満たし、エナメルレーターでERV（エナメルレイティング値）を測定した。測定条件は、電圧が直流6ボルト、缶底外側に金属露出部を作りそこを陽極に接続した。通電時間は30秒で30秒後の電流値を測定した。電流がたくさん流れるほど絶縁体であるフィルムに欠陥が存在し、金属が露出しているため腐食が起こりやすい。製缶直後のERV値は10mA以下であることが望ましい。

#### 【0030】（7）熱処理前の缶の落下衝撃後のERV

作製した絞り缶に水50mlを満たし缶底を下向きにして1mの高さより落下させた後、水を除去して（6）と同様にして食塩水を満たしてERVを測定した。熱処理前の缶の落下衝撃後のERV値は10mA以下が望ましい。

#### 【0031】（8）熱処理後のERV

絞り缶を焼き付け処理条件に対応する200℃、15分間熱処理を行った後、（7）と同様に落下衝撃を加えた後のERVを測定した。熱処理後の缶の落下衝撃後のERV値は10mA以下が望ましい。

【0032】（ポリエステル樹脂の作製）エステル交換法によって、還元粘度が0.90のイソフタル酸成分を5モル％共重合したポリトリメチレンテレフタレート

（a）のチップを溶融重合縮合によって得た。但し、比較例用に還元粘度0.68のポリエチレンテレフタレート（b）及びイソフタル酸成分を10モル％共重合した還元粘度0.69のポリエチレンテレフタレート（c）を用いた。全てのポリエステルには平均粒径が1.8μmのシリカゲル微粉末をフィルム中に0.6重量％含有するように添加し、分散させた。

【0033】（2軸延伸フィルムの作製）イソフタル酸共重合ポリトリメチレンテレフタレート（a）のチップを真空乾燥し水分率0.01重量％以下にした後、押出機でTダイより260℃で溶融押出して、30℃の冷却ロールに引き取り、未延伸シートを得た後、直ちにロ

ール式延伸機で縦方向に65℃で3.2倍延伸し、更にテンター式延伸機で横方向に75℃で3.5倍延伸した後、5%緩和させつつ180℃で熱固定し、厚さ15μmの延伸フィルムを得た。比較例として用いたポリエチレンテレフタレート(b)及びイソフタル酸成分を10モル%共重合したポリエチレンテレフタレート(c)は、押出し温度280℃、縦方向延伸温度90℃、横方向延伸温度100℃、熱固定温度210℃で製膜した。

#### 【0034】実施例1、比較例1～3

(フィルム被覆アルミニウム板の作製) ポリエステル樹脂(a)、(b)、(c)の2軸延伸フィルムを、それぞれ厚み0.2mmのティンフリー鋼板の両面にロールミネーターで融着させた。ティンフリー鋼板は室温で供給し、ゴムロール温度は180～250℃、通過速度は25～100cm/分、ゲージ圧力は6Kg/cm<sup>2</sup>、ティンフリー鋼板の幅は20cm。2軸延伸フィルムを融着させたティンフリー鋼板を熱風オーブン中で200～270℃で30～90秒間加熱し完全に溶融させた後、熱風オープンより取り出し、5秒以内に15～25℃の水に浸け、固化した。

【0035】ポリエステル樹脂(a)から作成されたフィルム被覆アルミニウム板を実施例1、ポリエステル樹脂(b)から作成されたフィルム被覆アルミニウム板を\*

\* 比較例1、ポリエステル樹脂(c)から作成されたフィルム被覆アルミニウム板を比較例2とした。また、アルミニウム板にポリエステル樹脂(a)から作成された2軸延伸フィルムを融着させた後、溶融、急冷の低結晶質無配向化処理を行わずに得たフィルム被覆アルミニウム板を比較例3とした。

【0036】ティンフリー鋼板に被覆された絞り加工前のフィルムの特性と絞り加工後の缶の評価結果を表1に示した。表1に示したとおり、本発明のフィルム被覆金属板より製缶した缶は、フィルムに欠陥が少なくERV値が低い。また、落下衝撃を加えてもERV値が低く、フィルムに亀裂や欠陥ができにくい。さらに、焼き付け塗装と同様の熱履歴を受けた後で落下衝撃を加えてもERV値が低く、フィルムに亀裂や欠陥ができにくい。

【0037】一方、本発明の範囲外であるポリエチレンテレフタレート及びイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートをを用いた比較例1と2では、熱処理後の缶の落下衝撃後のERV値が高く、焼き付け塗装後の缶の耐衝撃性が劣ることが予想される。比較例3では、絞り加工を行い絞り缶を得ようとしたが、フィルムの剥離が多く、製缶直後のERV値も高かった。

#### 【0038】

##### 【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
被覆フィルムの特性				
ポリエステル	a	b	c	a
融点(℃)	219	258	234	219
結晶化度(%)	73	45	36	100
面配向係数	0.00	0.00	0.00	0.05
缶の特性				
ERV(mA)				
製缶直後	1	20	1	75
落下衝撃後	2	40	3	100以上
熱処理し落下衝撃後	5	100以上	100以上	100以上

#### 【0039】

【発明の効果】低結晶化度かつ無配向のポリトリメチレンテレフタレート系樹脂層を金属板に積層することによって、成形加工によって得た缶の金属露出部が少なく、さらに缶を落下させ変形した後も金属露出部が少なく、また缶を焼き付け塗装を行った後に落下させ変形した後も、金属露出部の少ない缶が得られる成形加工用

フィルム被覆金属板を提供することができる。また、積層する方法として、まずポリトリメチレンテレフタレート系樹脂の2軸配向フィルムを金属板に積層した後、溶融し、さらに急冷固化して低結晶質無配向のポリエステルフィルムを被覆した金属板によって、均一な成形加工に好適なフィルム被覆金属板を提供できる。

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 21:02:58 JST 07/17/2008

Dictionary: Last updated 02/15/2008 / Priority: 1. Chemistry / 2. Mechanical engineering / 3. Technical term

---

## FULL CONTENTS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The film coat metal plate for fabricating operations with which the fusing point which makes polytrimethylene terphthalate a subject at least at one side of a metal plate is characterized by covering the polyester film whose crystallinity with which it asked with 190-230 degrees C and a differential scanning calorimeter is a non-orientation at 90% or less.

[Claim 2] The film laminated metal plate for fabricating operations characterized by the crystallinity for which it asked with the differential scanning calorimeter by which quenching solidification was carried out being the polyester film of a non-orientation at 90% or less after a polyester film according to claim 1 fuses after laminating the film by which the biaxial drawing was carried out, and it makes it a non-orientation.

[Claim 3] The film coat metal plate for fabricating operations according to claim 1 or 2 characterized by laminating the thermosetting resin layer of at least one layer after a canning fabricating operation.

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the metal plate for fabricating operations covered by the metal plate before a film processing it. In detail, even if it drops the can after canning, it is related with the film coat metal plate with which a crack cannot go into a film easily. Even if it drops a can after printing and painting a hardenability resin layer especially with the can after canning, it is related with the film coat metal plate with which a crack cannot go into a film easily.

[0002]

[Description of the Prior Art] making a metal into the method of carrying out a fabricating operation, and extracting it, for example as the canning method -- law and the drawing redrawing method -- it extracts and pulls and there are a bending stretch method, a drawing cover-printing method, etc. On these metal-forming objects, it is general to cover a plastic paint with the corrosion-proof object on the surface at least. In the case of a metal can, this coat is inefficient in order to paint for every tin by a spray painting method etc. after canning, and in order to print a coating material at an elevated temperature, great energy is required for it, and there is a problem of the environmental deterioration by scattering of an organic solvent.



[0003] For this reason, in order to cancel such [ in recent years ] a defect, before fabricating a can, the technique (precoat technique) which coats the metal plate with the coating material beforehand, and the technique (pre lamination technique) which laminates the film are being developed. However, in these techniques, since severe modification and a severe heat history are received in a can manufacturing process, it is easy to produce a defect after canning, and since a coat and the laminated organic resin layer are difficult to demonstrate sufficient corrosion resistance, it is examined among persons skilled in the art still now.

[0004] Since health nature and a smell retaining property are excellent as a film applied to a pre lamination technique, the film of a polyester system is examined. Since it cannot follow the modification at the time of canning if the stretch orientation of the polyester system film used here is carried out beforehand, a crack goes into a film, and it becomes what also has the bad appearance of a can while corrosion resistance gets worse. When the polyester system film of the point amorphous non-orientation is covered, it is easy to follow the modification at the time of canning, and a crack is not made even as for after canning to a film, but good corrosion resistance is acquired, but anti-corrosiveness is [ that a crack enters easily ] unmaintainable after shock resistance drops a can bad.

[0005] When a film embrittles and especially the can after printing and printing a thermosetting coating material further, or after carrying out pasteurization treatment is dropped, it becomes easy to generate a crack on a film, and it is a problem. For this reason, the method of controlling the planar orientation degree and crystallinity of a polyester system film lowness is examined. Also after a dropping impact, it becomes difficult to generate a low plane orientation film, and if the crack of a film is a fabricating operation with little modification, it is made. However, if the fabricating operation accompanied by big modification is performed, a crack will occur on a film. In addition, although the method of multilayering a film and absorbing an impact, the method of reforming polyester resin, etc. are proposed, the actual condition is having come to solve the above-mentioned problem.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention persons aim at offering the film coat metal plate with which a metal-forming object with the coating membrane which has good moldability and has good shock resistance is acquired.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention persons found out the film coat metal plate with which it is low crystallinity and the shock-proof outstanding resin coat metal-forming object is acquired by covering the polytrimethylene terphthalate system film of a non-orientation to a metal plate. As for this invention, the fusing point made into a subject polytrimethylene terphthalate at least on one side of a metal plate Namely, 190-230 degrees C, It is the film coat metal plate for fabricating operations characterized by covering the polyester film which the crystallinity for which it asked with the differential scanning calorimeter is low crystallinity at 90% or less, and is a non-orientation.

[0008]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in detail hereafter. As a metal plate used by this invention, iron, steel, a tin plate, tinfree steel, brass, copper, an aluminium, aluminum alloys, or those surface-preparation objects are mentioned. As surface preparation, there are electrochemical treatment and Inorganic Chemistry Division treatment, Organic Chemistry Division treatment, etc., and chromate treatment, phosphoric acid chromate treatment, Zinc chromate treatment, alumite treatment, DOS treatment, etc. are included.

- [0009] at least one side of the metal plate of this invention -- the can inner surface side for example, after canning, the can outside surface side, or inside-and-outside both sides -- it is being any. It is effective if especially corrosion resistance covers a film to the field side demanded strongly.
- [0010] the polyester which makes polytrimethylene terephthalate of this invention a subject being polyester which makes a trimethyleneterephthalate unit a subject, and receiving the whole polyester in a polyester film -- a trimethyleneterephthalate unit -- more than 75 mol % -- it contains. In early stages of the polymerization, in the middle of the polymerization, although the phase of a throat is sufficient as the inside of the extruder after a polymerization etc., as for the phase which carries out copolymerization, copolymerization of the naphthalate machine is carried out at least, and the range lower than polyethylene terephthalate of the main fusing points needs to be 190-250 degrees C.
- [0011] If there are few amounts of copolymerization of a naphthalene-dicarboxylic-acid machine than 3mol %, they run short of the dropping impact-proof nature after canning. On the other hand, when there are many naphthalene-dicarboxylic-acid machines, the fusing point which is not economical falls and evils, like the film production nature of a biaxial oriented film with a bad heat-resisting property is bad are born. Moreover, since glass transition temperature goes up, when canning working temperature is low, canning processing flattery nature may be inferior. Polyester of this invention needs to be polyester with which an ethylene terephthalate unit makes a subject the ethylene terephthalate unit which is more than 75 mol %. When there are few ethylene terephthalate units than 75mol %, a fusing point falls and the heat-resisting properties to baking paint run short. Moreover, when obtaining a biaxial oriented film, film production nature also worsens.
- [0012] The fusing point of polyester of this invention is 230 degrees C or less in fusing point of polytrimethylene terephthalate. Since the one where a fusing point is lower is desirable in respect of workability or energy saving when welding a film or fusing, you may carry out copolymerization of other copolymerization components. However, in respect of the film production nature at the time of manufacturing the heat-resistant point and heat-resistant biaxial oriented film to baking paint etc., the fusing point needs to be 190 degrees C or more.
- [0013] Polyester of this invention is obtained by carrying out condensation polymerization of a terephthal acid component and the trimethylene glycol component (it also being called 1 and 3-propanediol) by the ester interchange method or the Naoshige method. You may carry out copolymerization of other dicarboxylic acid components, a diol component, a hydroxy acid component, and the tricarboxylic acid component within Claims. As other dicarboxylic acid components, oxalic acid, succinic acid, adipic acid, Sebacic acid, maleic acid, dimer acid, Indang dicarboxylic acid, isophthalic acid, [ naphthalene dicarboxylic acid, diphenyl dicarboxylic acid, a sulfoisophtharate metal salt etc. ] as other diol components Ethylene glycol, butanediol, pentanediol, neopentyl glycol, Hexandiol, cyclohexane dimethanol, the ethyleneoxide addition product of bisphenol A, [ the ethyleneoxide addition product of Bisphenol S, polyethylene glycol, a polytetramethylene glycol etc. ] as other hydroxy acid components Trimellitic acid, trimethylol propane, etc. are mentioned as a tricarboxylic acid component of others, such as oxy-benzoic acid. What blended two or more kinds of polyester is sufficient as this polyester film.
- [0014] About the molecular weight of this polyester, 0.70-1.4, especially 0.8-1.0 are suitable at reduced viscosity. That is, when reduced viscosity is 0.7 or less, the dropping impact-proof nature of the can which carried out canning runs short. Moreover, when reduced viscosity is 1.4 or more, the polymerization of a raw material, film production of a film, and the cost of manufacture of a lamination

plate go up and are not economical. In addition, reduced viscosity is the value which solution concentration measured at 0.4g/dl and the temperature of 30 degrees C using the mixed solvent of the bulk densities 6/4 of phenol/tetrachloroethane.

[0015] The polyester film covered by the metal plate of this invention needs to be low crystallinity and a non-orientation. The crystallinity for which it asked by the following methods that this polyester film was low crystallinity needs to be 90% or less. That is, it is the crystallinity which measured the film with the differential scanning calorimeter (DSC), and was calculated by the following formula. (Crystallinity) It is that the plane orientation multiplier  $(N_x + N_y) / 2 - N_z$  calculated from the refractive index as  $\% = \{1 - (\text{calorific power of cold crystallization}) / (\text{amount of endotherms of fusion})\} \times 100$  this polyester is a non-orientation are 0.01 or less.

[0016] As the coat method to the metal plate of the polyester film of the amorphous non-orientation of this invention (1) After welding or pasting up the film which carried out the biaxial drawing on a metal plate, the method of welding to a direct metal plate by the method (3) extruding lamination method which fuses, and welds or pastes up the method (2) unstretched film which carries out quenching solidification is mentioned.

[0017] Since the method of (1) can cover a thin film with few thickness spots to a metal plate compared with (2) and (3) especially, it is suitable, and especially the film coat metal plate with few thickness spots is suitable for drawing ironing. This biaxial oriented film is extended [ it produces it and ] and manufactured by a well-known method. For example, after extending the sheet which is not extended [ which carried out fusion extrusion from (1) T die ] to a lengthwise direction with a roll type drawing machine, The method (one by one the biaxial extending method) of extending in a transverse direction with a tenter type drawing machine, the method of extending (2) non-extended sheets simultaneous in all directions with a tenter type simultaneous biaxial-stretching machine (the simultaneous biaxial extending method), It is manufactured by the method (tubular film process) of expanding the sheet which carried out fusion extrusion by a gaseous pressure to \*\* (3) tube shape, and extending etc.

[0018] The method of sticking a film to the metal plate warmed more than this film softening temperature by pressure as a method of welding a biaxial oriented film to a metal plate etc. is mentioned. Since this film laminated by the metal plate has left the biaxial stacking tendency, after fusing this film thoroughly further and losing an orientation, if quenching solidification is carried out, the polyester enveloping layer of an amorphous non-orientation will be obtained. As the heating method for fusing this film thoroughly, methods, such as underwater dipping and cold-blast blasting, are mentioned as a method in which hot blast heating, roll heating, energization heating, induction heating, high-frequency heating, etc. carry out quenching solidification.

[0019] Although the resin film of this invention may be double-layer-ized by the coextrusion process or the coating method in the manufacturing process, the main polyester layer is polyester of this patent within the limits, and, as for especially the thickness of the film of this patent, 10-20 micrometers is desirable 8-50 micrometers. In order that the film of this invention may improve an adhesive property and a wettability depending on an application, corona treatment, coating treatment, and flame treatment may be performed.

[0020] The polyester film of this invention can make a well-known additive contain if needed. For example, you may make a white pigment, lubricant, an antiblocking agent, a thermostabilizer, an antioxidant, an antistatic agent, an illuminant-proof, a shock-proof amelioration agent, etc. contain.

[0021] Shallow-recessing \*\*\*\*\* from which the film coat metal plate of this invention is made, for

example by a drawing method (the DR method) (DR can), It is used for the deep-drawing can (DRD can) made with a drawing redrawing can (the DRD method), the thinning drawing can (DTR can) which extracts and pulls and is made by a bending stretch method (the DTR method), the drawing cover-printing can (DI can) made by a drawing cover-printing method (the DI method), etc. In order to receive the big modification at the time of processing especially, when the film which carried out the orientation is laminated, a film can follow the modification, twists and extracts and is used for a cover-printing can (DI can).

[0022] Generally, printing is carried out outside, in order to raise surface abrasion-proof nature further, a thermosetting top clear coating material prints the can after a fabricating operation, and it is painted. Furthermore depending on a content, retorting is performed. In order that a polyester film may embrittle by the heat history after such canning, when an impact is added, a crack goes into a film easily. Although especially canning workability is good, when embrittlement by a heat history is remarkable and a dropping impact is added to a can, as for the polyester film of low crystallinity and a non-orientation, it is general that a crack goes into a film easily. However, in spite of low crystallinity and a non-orientation, even if shock resistance is good and adds a dropping impact also after baking paint and retorting, a crack cannot go into a film easily, and the polyester film of this patent has the good corrosion resistance of a can.

[0023]

[Example] Hereafter, although a work example explains the content and effect of this invention, this invention is not limited to the following work examples, unless it deviates from the summary. In addition, the valuation method of the physical properties in the following work examples and a comparative example is as follows.

[0024] (Valuation method)

(1) The polyester film removed from the film coat tin free steel sheet in front of fusing point canning was measured with the heat type differential scanning calorimeter (DSC) outside the Rigaku Corp. make, and endothermic peak temperature of fusion was made into the fusing point. A sample is 10mg and a heating rate is a part for 20-degree-C/.

[0025] (2) The polyester film removed from the film coat tin free steel sheet in front of crystallinity canning of the film in front of canning It measured with the heat type differential scanning calorimeter (DSC) outside the Rigaku Corp. make, and the calorific power of cold crystallization was calculated from the exothermic peak which appears from 50 degrees C to 180 degrees C, the amount of endotherms was measured from the endothermic peak which appears from 150 degrees C to 280 degrees C, and it calculated by the following formula from the calorific power of cold crystallization over the amount of endotherms of fusion.

(Crystallinity) % =  $\{1 - (\text{calorific power of cold crystallization}) / (\text{amount of endotherms of fusion})\} \times 100$

[0026] (3) The refractive index  $N_x$  of the direction of flow, the cross direction, and the thickness direction,  $N_y$ , and  $N_z$  were measured with the refractive-index plan with the polarizing plate by plane orientation multiplier ATAGO, and it asked for the plane orientation multiplier by the bottom formula. Mounting fluid used diiodomethane and the light source used the sodium lamp.

(Plane orientation multiplier) =  $(N_x + N_y) / 2 - N_z$  [0027] (4) Reduced viscosity reduced viscosity is the Ubbelohde viscosity tubing, and is the value which dissolved the chip or the film in the mixed solvent of the bulk densities 6/4 of phenol/tetrachloroethane by the solution concentration of 0.4g/dl, and was measured at the temperature of 30 degrees C.

[0028] (5) With the contraction ratio 2.3, spinning of the production film coat tin free steel sheet of a can was carried out, it was extracted, and the can was produced.

[0029] (6) 50ml of 1-weight % brine was filled with the drawing can in which the can carried out ERV production, and ERV (enamel rating value) was measured by enamel Lother. Voltage made the metal exposure part on 6v of direct currents, and the can bottom outside, and measurement conditions connected that to the anode. Resistance welding time measured the electric current value of 30 seconds after in 30 seconds. Since the defect existed in the film which is an insulator and the metal is exposed so that much electric current flows, corrosion takes place easily. As for the ERV value just behind canning, it is desirable that it is 10mA or less.

[0030] (7) After [ which carried out ERV production after the dropping impact of the can before heat treatment ] having extracted, having filled 50ml of water with the can, placing the can bottom upside down and making it fall from height of 1m, water was removed, brine was filled like (6) and ERV was measured. As for the ERV value after the dropping impact of the can before heat treatment, 10mA or less is desirable.

[0031] (8) ERV after adding a dropping impact like [ after performing heat treatment for 200 degrees C corresponding to a baking processing condition for the ERV drawing can after heat treatment and 15 minutes ] (7) was measured. As for the ERV value after the dropping impact of the can of \*\*\*\*\*, 10mA or less is desirable.

[0032] (Production of polyester resin) an ester interchange method -- reduced viscosity -- the isophthalic acid component of 0.90 -- 5mol % -- the chip of polytrimethylene terphthalate (a) which carried out copolymerization was obtained by melt polycondensation. however, the object for comparative examples -- polyethylene terephthalate (b) and the isophthalic acid component of reduced viscosity 0.68 -- 10mol % -- polyethylene terephthalate (c) of the reduced viscosity 0.69 which carried out copolymerization was used. It added in all the polyester so that the silica gel impalpable powder whose mean particle diameter is 1.8 micrometers might be contained 0.6weight % in a film, and it was distributed.

[0033] (Production of a biaxial oriented film) Carry out melt extruding at 260 degrees C from T die with an extruder after carrying out suction drying of the chip of isophthalic acid copolymerization polytrimethylene terphthalate (a) and making it 0.01 or less weight % of moisture regain. After having extended 3.2 times at 65 degrees C to the lengthwise direction with the roll type drawing machine immediately after taking over to the 30-degree C cooling roller and obtaining the non-extended sheet, and extending 3.5 times at 75 degrees C in a transverse direction with a tenter type drawing machine further, heat setting was carried out at 180 degrees C, making it ease 5%, and the 15-micrometer-thick oriented film was obtained. polyethylene terephthalate (b) and the isophthalic acid component which were used as a comparative example -- 10mol % -- the polyethylene terephthalate (c) which carried out copolymerization produced the film at the extruding temperature of 280 degrees C, the lengthwise direction drawing temperature of 90 degrees C, the transverse direction drawing temperature of 100 degrees C, and the heat setting temperature of 210 degrees C.

[0034] The biaxial oriented film of a work example 1, a comparative example 1 - 3 (production of film coat aluminum plate) polyester resin (a), (b), and (c) was made to weld to both sides of a 0.2-mm-thick tin free steel sheet with a roll laminator, respectively. Supplying a tin free steel sheet at a room temperature, rubber roll temperature is 180-250 degrees C, and 25-100cm a part for /and gage pressure of a transit rate are [ the width of 6kg/cm2 and a tin free steel sheet ] 20cm. After heating the tin free

steel sheet which made the biaxial oriented film weld for 30 to 90 seconds and fusing it thoroughly at 200-270 degrees C in hot blast oven, it took out from hot blast oven, and within 5 seconds, it soaked in 15-25-degree C water, and solidified.

[0035] The film coat aluminum plate created from a comparative example 1 and polyester resin (c) in the film coat aluminum plate created from a work example 1 and polyester resin (b) in the film coat aluminum plate created from polyester resin (a) was made into the comparative example 2. Moreover, after making the biaxial oriented film created by the aluminum plate from polyester resin (a) weld, the film coat aluminum plate obtained without performing fusion and-izing treatment for low crystalline substance non-dividend of quenching was made into the comparative example 3.

[0036] The evaluation result of the characteristics of the film before the spinning covered by the tin free steel sheet and the can after spinning was shown in Table 1. On a film, there are few defects and the can which carried out canning has an ERV value lower than the film coat metal plate of this invention as shown in Table 1. Moreover, even if it adds a dropping impact, an ERV value is low, and neither a crack nor a defect is easily made to a film. Furthermore, even if it adds a dropping impact after receiving the same heat history as baking paint, an ERV value is low, and neither a crack nor a defect is easily made to a film.

[0037] On the other hand, by the comparative examples 1 and 2 using polyethylene terephthalate and isophthalic acid copolymerization polyethylene terephthalate which are outside the range of this invention, the ERV value after the dropping impact of the can after heat treatment is high, and it is expected that the shock resistance of the can after baking paint is inferior. Although spinning tended to be performed and it was going to obtain the drawing can in the comparative example 3, there was much exfoliation of a film and the ERV value just behind canning was high.

[0038]

[Table 1]

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
被覆フィルムの特性				
ポリエステル	a	b	c	a
融点 (°C)	219	258	234	219
結晶化度 (%)	73	45	36	100
面配向係数	0.00	0.00	0.00	0.05
缶の特性				
ERV (mA)				
製缶直後	1	20	1	75
落下衝撃後	2	40	3	100以上
熱処理し落下衝撃後	5	100以上	100以上	100以上

[0039]

[Effect of the Invention] The polytrimethylene terphthalate system resin layer of low crystallinity and a non-orientation is laminated to a metal plate, The film coat metal plate for fabricating operations with which a can with few [ there are few metal exposure parts of the can obtained by the fabricating operation, after dropping a can and transforming it further, there are few metal exposure parts, and / also

after making it fall after painting by printing a can, and changing ] metal exposure parts is obtained can be offered. moreover, the metal plate which fused, carried out quenching solidification further and covered the low crystalline substance non-dividend-oriented polyester film as a method of laminating after laminating the biaxial oriented film of polytrimethylene terphthalate system resin to a metal plate first -- the suitable film coat metal plate for a uniform fabricating operation can be offered.

---

---

[Translation done.]